

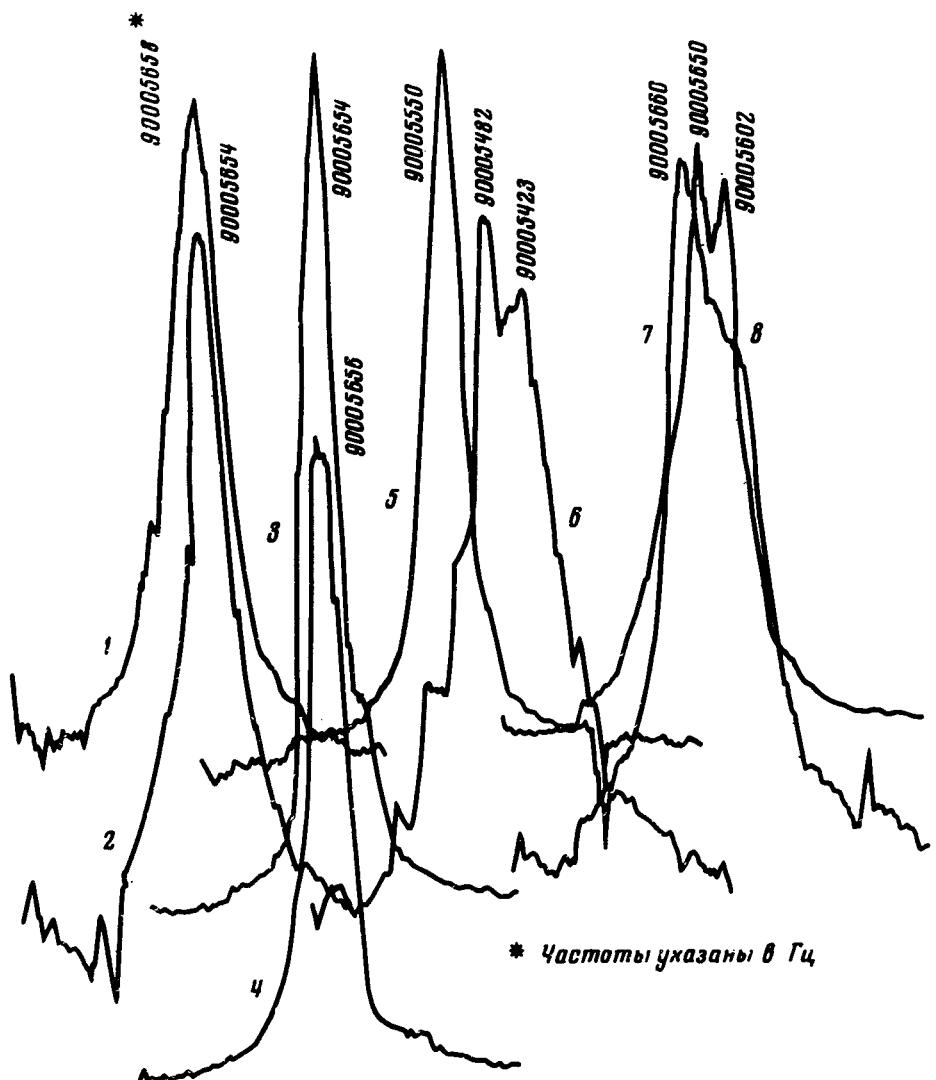
## АЗИМУТАЛЬНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК РАСТВОРА НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

*А.А.Чернов, В.В.Сипягин, Э.И.Федин, А.Л.Блюменфельд*

В работе методом ЯМР исследовались тонкие пленки ( $5 + 40 \text{ мкм}$ ) воды и водных солевых растворов, адсорбированные на поверхностях граней различных монокристаллов, стекла и тефлона. Для адсорбированных пленок на гранях некубических кристаллов обнаружена анизотропия спектра поглощения протонов в зависимости от азимутальной ориентации пленки относительно магнитного поля.

Известно, что температурные зависимости теплопроводности воды [1], ее сжимаемости [2], электропроводности [3], поглощения ультразвука [4] и в особенности поверхностных свойств [5] обнаруживают немонотонный ход в областях  $0 - 15$  и  $30 - 45^\circ\text{C}$ . В тех же областях были обнаружены резкие осцилляции скоростей роста кристаллов из водных растворов [6]. Схожие яномалии отмечались в биологических

экспериментах [7]. Указанные аномалии обычно объясняют переходами в квазикристаллической структуре поверхностных слоев воды и растворов. Между тем, прямые структурные исследования тонких слоев раствора ранее не проводились. Результатам таких исследований методом ЯМР и посвящена эта работа.



Спектры ЯМР от протонов в тонких пленках воды и раствора между различными поверхностями: каждая пара кривых относится к двум взаимно перпендикулярным азимутальным ориентациям в магнитном поле, параллельном пленке: 1, 2 — вода (толщина 20 мкм) между поверхностями тефлона и стекла (кривые 3, 4), 5, 6 — раствор  $\text{KNO}_3$  между гранями (010)  $\text{KNO}_3$  (толщина 15—20 мкм), 7, 8 — раствор между гранями (100)  $\text{NaNO}_2$ .

Исследование было выполнено на импульсном радиоспектрометре SXP-4100 ("BRUKER", ФРГ) с рабочими частотами 90, 88 и 88,9 МГц при внешней стабилизации магнитного поля с записью спектров после фурье-преобразования спада свободной индукции. Возможность накоп-

ления сигнала в памяти спектрометра позволяла исследовать отдельные пленки толщиной от 5 до 40 мкм.

Толщина пленки раствора или воды определялась путем дозированного введения жидкости через капилляр и определения площади образца. Круглые пластинчатые образцы помещались в стеклянную ампулу таким образом, что их плоскости были перпендикулярны оси ампулы и параллельны магнитному полю спектрометра. Вращая ампулу в поле спектрометра можно было исследовать азимутальную зависимость спектров ЯМР протонов. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Из рисунка видно, что при различных взаимно перпендикулярных ориентациях спектры поглощения от дистиллированной воды, находящейся между поверхностями тефлона (кривые 1 и 2) и стекла (кривые 3 и 4), как и следовало ожидать, были одинаковы. Напротив, линии поглощения от протонов в адсорбированных пленках раствора толщиной  $\sim 10$  мкм на гранях (100)  $\text{NaNO}_2$  и (010)  $\text{KNO}_3$  (кривые 5 – 8) имели при различных ориентациях поля разный характер и частотный сдвиг. Наблюдаемая анизотропия спектров не может являться результатом неоднородности поля в исследуемой части образца из-за микрошерохватости грани, так как специальные эксперименты с шероховатыми образцами тефлона показали отсутствие подобной анизотропии. Изотропными были также сигналы с адсорбционных пленок раствора на гранях (100) кубических кристаллов: алюмо-калиевых квасцов, иодата лития, гидрозин сульфата, хотя эти кристаллы обладали естественным ступенчатым микрорельефом.

Для проверки воспроизводимости в процессе исследований много-кратно варьировались образцы монокристаллических пластин, толщины адсорбционных пленок, условия настройки прибора и рабочая частота датчика. Во всех этих опытах были получены аналогичные результаты.

При оценке резонансных частот (рисунок) следует учитывать только разность частот соседних пиков (кривые 5 – 8) на резонансных кривых, которые составляли 48 – 59 Гц. Абсолютные частоты резонанса в зависимости от условий настройки и других, указанных выше причин могут отличаться для одних и тех же образцов на величину в несколько десятков герц. В то же время при одних и тех же условиях проведения эксперимента разброс резонансных частот при вращении образцов вокруг вертикальной оси не превышает 10 Гц, а собственное разрешение прибора составляет  $\pm 5$  Гц.

Анизотропные спектры ЯМР были получены нами также для адсорбционных пленок раствора на гранях монокристаллов пентаэритрира, бифталата калия и калий-литий сульфата, причем анизотропия также выражалась в раздвоении пиков при определенных кристаллографических ориентациях.

Аналогичные опыты были выполнены также для пленок неполярных жидкостей – бензола и нитробензола – на гранях упоминавшихся некубических кристаллов пентаэритрита,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ . Во всех этих случаях отмечавшееся выше расщепление линий ЯМР при азимутальных поворотах отсутствовало. Эффект отсутствовал также в опытах с пленкой воды на гранях ромбоздра кальцита, практически не растворимого

в воде в условиях опыта. Таким образом, анизотропия в толстых приповерхностных слоях жидкости проявляется только для полярной жидкости (воды), на гранях хорошо растворимых в ней кристаллов.

Структурное упорядочение макроскопических адсорбционных слоев естественно связать с влиянием поверхности кристалла на ближний порядок в концентрированных насыщенных растворах.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
8 апреля 1975 г.  
13 мая 1975 г.

### Литература

- [1] В.Н.Фронтасьев. ДАН СССР, 111, 1014, 1956.
- [2] M.Pena, M.L.McGlashen. Trans. Faraday Soc., 55, 2018, 1959.
- [3] K.Terao. Japan. J. Appl. Phys., 8, 47, 1969.
- [4] K.J.Taylor, P.D.Jarman. British J. Appl. Phys., (J. Phys. D), Ser 2, 1, 653, 1968.
- [5] W.Drost-Hansen. Chem. Phys. Lett., 2, 647, 1968.
- [6] В.В.Сипягин, А.А.Чернов. Кристаллография, 17, 1003, 1972.
- [7] H.K.Mitshell, M.B.Houlahan. Amer. J. Botany, 33, 31, 1946.